

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: Kaoru KATOH et al.

Title: CARBON MICROROD AND
METHOD OF PRODUCING THE
SAME

Appl. No.: Unassigned

Filing Date: January 30, 2002

Examiner: Unassigned

Art Unit: Unassigned

JCE668 U.S. pro
10/05/01 01/30/02


CLAIM FOR CONVENTION PRIORITY

Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application filed in the following foreign country is hereby requested, and the right of priority provided in 35 U.S.C. § 119 is hereby claimed.

In support of this claim, filed herewith is a certified copy of said original foreign application:

- Japanese Patent Application No. 2001-24567
filed 01/31/2001.

Respectfully submitted,

By


for Harold C. Wegner Reg No 35,264
Attorney for Applicant
Registration No. 25,258

Date: January 30, 2002

FOLEY & LARDNER
Customer Number: 22428



22428

PATENT TRADEMARK OFFICE

Telephone: (202) 672-5571
Facsimile: (202) 672-5399

日本特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

2
JC869 U.S.
10/058301 P70
01/30/02

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日
Date of Application:

2001年 1月31日

出願番号
Application Number:

特願2001-024567

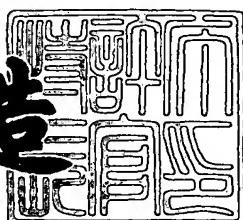
出願人
Applicant(s):

独立行政法人産業技術総合研究所
有限会社筑波物質情報研究所
三菱鉛筆株式会社

2001年12月28日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3112633

【書類名】 特許願

【整理番号】 1005162

【提出日】 平成13年 1月31日

【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿

【国際特許分類】 G01L 1/26

【発明の名称】 マイクロカーボンロッドとその製造方法

【請求項の数】 6

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市梅園1丁目1番4 経済産業省産業技術
総合研究所 電子技術総合研究所内

【氏名】 加藤 薫

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市梅園1丁目1番4 経済産業省産業技術
総合研究所 電子技術総合研究所内

【氏名】 山田 雅弘

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市二の宮3-23-4 有限会社筑波物質
情報研究所内

【氏名】 金子 浩子

【発明者】

【住所又は居所】 群馬県藤岡市立石1091 三菱鉛筆株式会社 群馬工
場研究開発センター内

【氏名】 須田 吉久

【特許出願人】

【識別番号】 301000011

【氏名又は名称】 経済産業省産業技術総合研究所長 日下 一正

【特許出願人】

【住所又は居所】 茨城県つくば市二の宮3-23-4

【氏名又は名称】 有限会社筑波物質情報研究所

【特許出願人】

【識別番号】 000005957

【氏名又は名称】 三菱鉛筆株式会社

【代理人】

【識別番号】 100077517

【弁理士】

【氏名又は名称】 石田 敬

【電話番号】 03-5470-1900

【選任した代理人】

【識別番号】 100092624

【弁理士】

【氏名又は名称】 鶴田 準一

【選任した代理人】

【識別番号】 100100871

【弁理士】

【氏名又は名称】 土屋 繁

【選任した代理人】

【識別番号】 100082898

【弁理士】

【氏名又は名称】 西山 雅也

【選任した代理人】

【識別番号】 100081330

【弁理士】

【氏名又は名称】 樋口 外治

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 036135

【納付金額】 11,550円

【その他】 国以外のすべての者の持分の割合 55／100

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9506111

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 マイクロカーボンロッドとその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ガラス状炭素および結晶性炭素を含むマイクロカーボンロッド。

【請求項2】 前記結晶性炭素は実質的に一方向に配向している請求項1記載のマイクロカーボンロッド。

【請求項3】 少なくともその表面に少なくとも20質量%の結晶性炭素が含まれる請求項1または2記載のマイクロカーボンロッド。

【請求項4】 断面の径が $100\mu m$ 以下である請求項1～3のいずれか1項に記載のマイクロカーボンロッド。

【請求項5】 焼成後にガラス状炭素を残す有機物に黒鉛粉末を混合し、該混合物を所望の形状に成形し、

該成形物を焼成するステップを具備するマイクロカーボンロッドの製造方法。

【請求項6】 前記成形するステップにおいて、前記黒鉛の結晶が実質的に一方向に配向するような押出し成形が行なわれる請求項5記載のマイクロカーボンロッドの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、微少な対象物を表面に吸着させて保持するために用いられるマイクロカーボンロッドに関する。

【0002】

【従来の技術】

数cmの長さを持つ单一筋細胞の収縮力を計測することは、医学、薬学、獣医学の幅広い分野、医療産業、製薬産業等で幅広く用いられている。

しかしながら、單一心筋細胞では、サイズが小さく(100マイクロメーター程度)、センサーへの固定方法が無いことから、実用化されていない。

【0003】

心筋細胞のようなサイズの小さい対象物を保持して力学的な計測を可能にするためには、それを保持する保持体のサイズもそれに匹敵するほど小さいこと、力学的な測定が可能な程に充分な保持力が得られることが必要である。また、測定対象が生きた細胞である場合には、その機能に影響を与えないように無毒であることが要求される。

【0004】

細胞に対して無毒で、かつ微少なものとして、樹脂を焼成して得られる炭素繊維を使用することが考えられる。しかしながら、ガラス状炭素からなる炭素繊維では表面の吸着力が充分でなく、広範囲な力学的測定ができないという問題がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

したがって本発明の目的は、微少な測定対象物を保持して広範囲な力学的測定を可能にするマイクロカーボンロッドを提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明のマイクロカーボンロッドは、ガラス状炭素および結晶性炭素を含む。

前記結晶性炭素は実質的に一方向に配向していることが望ましい。

このマイクロカーボンロッドには、充分な保持力を得るために、少なくともその表面に少なくとも20質量%、さらに望ましくは60質量%以上の結晶性炭素が含まれることが望ましい。

【0007】

微小な対象物への適用を可能にするため、断面の径が100μm以下であることもまた望ましい。

本発明のマイクロカーボンロッドの製造方法は、焼成後にガラス状炭素を残す有機物に黒鉛粉末を混合し、該混合物を所望の形状に成形し、該成形物を焼成するステップを具備する。

【0008】

前記成形するステップにおいて、前記黒鉛の結晶が実質的に一方向に配向する

ような押出し成形が行なわれることが望ましい。

本発明のマイクロカーボンロッドでは、その表面に結晶の端面および／または基底面欠損部の炭素原子に由来する官能基が多数存在し、それによるケミソープション（化学的な吸着）により充分な接着力が得られる。成形の際に黒鉛結晶が実質的に一方向に配向するような押出し成形を行なうことによりこの割合は一層増加し、より一層の接着力が得られる。

【0009】

焼成後にガラス状炭素を残す有機物とは、三次元架橋を持つ有機樹脂材料や、固相炭化する天然有機材料等であり具体的には、有機高分子物質及び、そのモノマー・オリゴマー類、タール・ピッチ類、乾留ピッチ類、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂の初期重合体類、等の一種または、二種以上の混合物である。

ここで、有機高分子物質としては、後記する熱可塑性樹脂および熱硬化性樹脂以外の物質で、リグニン、セルロース、トラガントガム、アラビアガム、天然ガム及びその誘導体、糖類、キチン、キトサン等のごとき縮合多環芳香族を分子の基本構造内に持つ化合物及び、ナフタレンスルfonyl酸のホルマリン縮合物、ジニトロナフタレン、ピレン、ピラントロン、ビオラントロン、ベンゾアントロン等から誘導されるインダンスレン系建染染料及びその中間体である。

【0010】

熱可塑性樹脂類としては、ポリ塩化ビニル、ポリアクリロニトリル、ポリ塩化ビニリデン、後塩素化ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリ塩化ビニル・酢酸ビニル共重合体、等の通常の熱可塑性樹脂及びポリフェニレンオキサイド、ポリパラキシレン、ポリスルフォン、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリベンツイミダゾール、ポリオキサジアゾール、等の耐熱性熱可塑性樹脂を用い炭素前駆体化処理として、酸化架橋したものである。

【0011】

熱硬化性樹脂としては、フェノール樹脂、フラン樹脂、エポキシ樹脂、キシレン樹脂、コブナ樹脂、等が用いられ、加熱により流動すると共に、分子間架橋を生じ三次元化して硬化し、特別の炭素前駆体化処理を行なうことなく高い炭素残

査収率を示すものである。

黒鉛粉末について、接着力を高めるためには、高度に発達した黒鉛の結晶端面（エッジ面）が表面に対して垂直に整列するように組織配向した複合炭素材料を作成することが重要である。それ故、黒鉛ウイスカ、高配向性気相熱分解黒鉛（HOPG）、キッシュ黒鉛、結晶質天然黒鉛が好ましく用いられる。黒鉛微粉末の粒度は、目的とするロッドの直径によっても異なるが、最大径が数 μm 以下であることが好ましい。

【0012】

有機物と黒鉛粉末の混合に際しては、ヘンシェルミキサー等で粉体分散を十分に行う。さらに、加圧ニーダーまたは二本ロール等の高度に剪断力が掛けられる混練機を用いて、十分に混合分散を施し、ペレタイザーにより顆粒化した後、スクリュー式やプランジャー式等の押出機により所望の直径に高速に押出成形して、押し出し方向に黒鉛の結晶が良く配列するように配向操作を加えることにより成形体が得られる。

【0013】

必要に応じて、焼成に際して、まず、この成形体に延伸操作を加えつつ約180°Cに加熱されたエアー・オーブン中にて、約10時間処理してプリ・カーサー（炭素前駆体）材料とする。更に、不活性雰囲気中で昇温速度を制御しつつ約1500°C迄徐々に加熱して炭素化を終了させ目的とするマイクロカーボンロッドを得る。

【0014】

マイクロカーボンロッドの化学的吸着力の確認には、炭素表面の機能性残基の量が電気化学的計測により半定量可能なことを利用して、化学的吸着量を評価する。具体的には、まず、電気化学計測装置を使用し、電解槽中に1M (mol dm⁻³) 塩化カリウム水溶液を入れて、リード線を付けたマイクロロッドの一定長さを浸せきして流れるブランク電流をサイクリックボルタントリー(CV)法により計測し、その電流値の大小から吸着力を判定する。

【0015】

さらに、ロッド作製後の炭素表面に黒鉛エッジが多出することが化学的吸着力

に関係深い表面官能基を結果的に多く持つことの指標と考えられる。そこで、エッジの多出する炭素表面が電子移動させ易く、電極特性の良さに関係深いことを利用して、本ロッドの電荷移動特性を計測する。具体的には、電気化学計測装置を使用し、上記塩化カリウム溶液中にフェリ・フェロシアンイオンを加え、そのイオンのレドックス（酸化・還元）反応をCV法で測定する。そのCV曲線上のレドックス反応の酸化ピークと還元ピークの電位差 ΔE_p からロッド表面の電気化学特性を判定する。

【0016】

【実施例】

（実施例1）マイクロカーボンロッドのマトリックスカーボン原料として、塩素化塩化ビニル樹脂（日本カーバイド社製 T-741）65質量%、これに黒鉛微粉末（日立粉末冶金社製 平均粒度 $1\text{ }\mu\text{m}$ ）35質量%を複合した組成物に対し、可塑材としてジアリルフタレートモノマーを25質量%を添加して、ヘンシェル・ミキサーを用いて分散した後、表面温度を120°Cに保ったミキシング用二本ロールを用いて十分に混練を繰り返して組成物を得、ペレタイザーによってペレット化し成形用組成物を得た。

【0017】

このペレットをスクリュー型押し出し機で直径 $50\text{ }\mu\text{m}$ のセラミックス製ダイスを用い脱気を行ないつつ140°Cで0.1m/分の速度で押し出し、これを棒に固定して、180°Cに加熱されたエアー・オーブン中で10時間処理してプリ・カーサー（炭素前駆体）線材とした。次に、これを窒素ガス中で500°C迄を25°C/時の昇温速度で昇温し、その後1500°C迄を100°C/時で昇温し、1500°Cで3時間保持した後自然冷却して焼成を完了した。

【0018】

得られたマイクロカーボンロッドは直径 $38\text{ }\mu\text{m}$ で曲げ強度が210MPaであった。これに含まれる黒鉛は全体の約65質量%である。マイクロカーボンロッドの化学的吸着力確認のため、電気化学応答性を測定し判断した。

得られたマイクロカーボンロッドの化学的吸着量の判定は、所定の評価法に従って以下のように行った。まず、ロッドの化学的吸着量の判定のため、電気化学

計測装置として、柳本製ボーラログラフィックアナライザー（P-1100）を使用し、1M塩化カリウム溶液中で、ブランク電流を、次いで5mMフェロ・フェリシアンイオンのCV曲線を銀塩化銀参照電極を用いる3電極法で測定した。その結果、本実施例で得られたカーボンマイクロロッドのブランク電流はきわめて大きく、レドックスイオンのレドックスピーク電位差 ΔE_p が70mVで可逆レドックスイオンのピーク電位差の理論値（60mV）に近似しており、本ロッドは心筋計測の目的に使用するに十分な吸着力を具備していると判定された。

【0019】

このマイクロカーボンロッドに心筋細胞を化学吸着させて応力を与え、接着が離れるときのロッドのたわみ量とばね定数から接着力を算出した。得られた接着力は2.42 μ Nで心筋細胞の収縮力の1~2 μ Nより充分に大きい値であった。

（実施例2）マイクロカーボンロッドのマトリックスカーボン原料として、塩化ビニル樹脂（チッソ社製 ニポリットMQ）50質量%とフラン樹脂（日立化成社製 ヒタフランVF302）15質量%との混合物、これに黒鉛微粉末（日本黒鉛社製 平均粒度1 μ m）35質量%を複合した組成物量に対し、可塑材としてジアリルフタレートモノマーを20質量%を添加して、ヘンシェル・ミキサーを用いて分散した後、表面温度を110°Cに保ったミキシング用二本ロールを用いて十分に混練を繰り返して組成物を得、ペレタイザーによってペレット化し成形用組成物を得た。

【0020】

このペレットをスクリュー型押し出し機で直径50 μ mのセラミックス製ダイスを用い脱気を行ないつつ130°Cで0.1m/分の速度で押し出し、これを棒に固定して、180°Cに加熱されたエアー・オーブン中で10時間処理してプリ・カーサー（炭素前駆体）線材とした。次に、これを窒素ガス中で500°C迄を25°C/時の昇温速度で昇温し、その後1500°C迄を100°C/時で昇温し、1500°Cで3時間保持した後自然冷却して焼成を完了した。

【0021】

得られたマイクロカーボンロッドは直径40 μ mで曲げ強度が180MPaである。

った。これに含まれる黒鉛は全体の約65質量%である。

得られたマイクロカーボンロッドの化学的吸着量の判定を実施例1と同様に行った。その結果、本実施例で得られたカーボンマイクロロッドのブランク電流はきわめて大きく、レドックスイオンのレドックスピーク電位差 ΔE_p が70mVで可逆レドックスイオンのピーク電位差の理論値(60mV)に近似しており、本ロッドは心筋計測の目的に使用するに十分な吸着力を具備していると判定された。

【0022】

このマイクロカーボンロッドに心筋細胞を化学吸着させて応力を与え、接着が離れるときのロッドのたわみ量とばね定数から接着力を算出した。得られた接着力は2.42 μN で心筋細胞の収縮力の1~2 μN より充分に大きい値であった。

図1は本発明のマイクロカーボンロッドを用いた測定の一例として、心筋細胞の収縮力を測定する装置の一例を示す。図1において、心筋細胞10は2本のマイクロカーボンロッド12, 13に化学的に吸着されて保持される。マイクロカーボンロッド13の長さはマイクロカーボンロッド12よりも長いので、細胞が収縮したときに、マイクロカーボンロッド13の方がより大きくなむ。長い方のマイクロカーボンロッド13はピエゾ素子14を経て固定され、ピエゾ素子14に与える電圧を制御することにより心筋細胞への張力が制御される。ランプ16で照明されたマイクロカーボンロッド12の像はレンズ18およびミラー20を経て、4分割フォトダイオード22の上に結像する。4分割フォトダイオード22の各領域からの信号を差動増幅器24で増幅し、ピエゾ素子14へフィードバックすることにより、心筋細胞の長さが一定に制御された条件下で収縮力が測定される。

【0023】

【発明の効果】

以上説明したように本発明によれば、ケミソープションによる接着力に優れ、微小な対象物の保持に適したマイクロカーボンロッドが提供される。

【図面の簡単な説明】

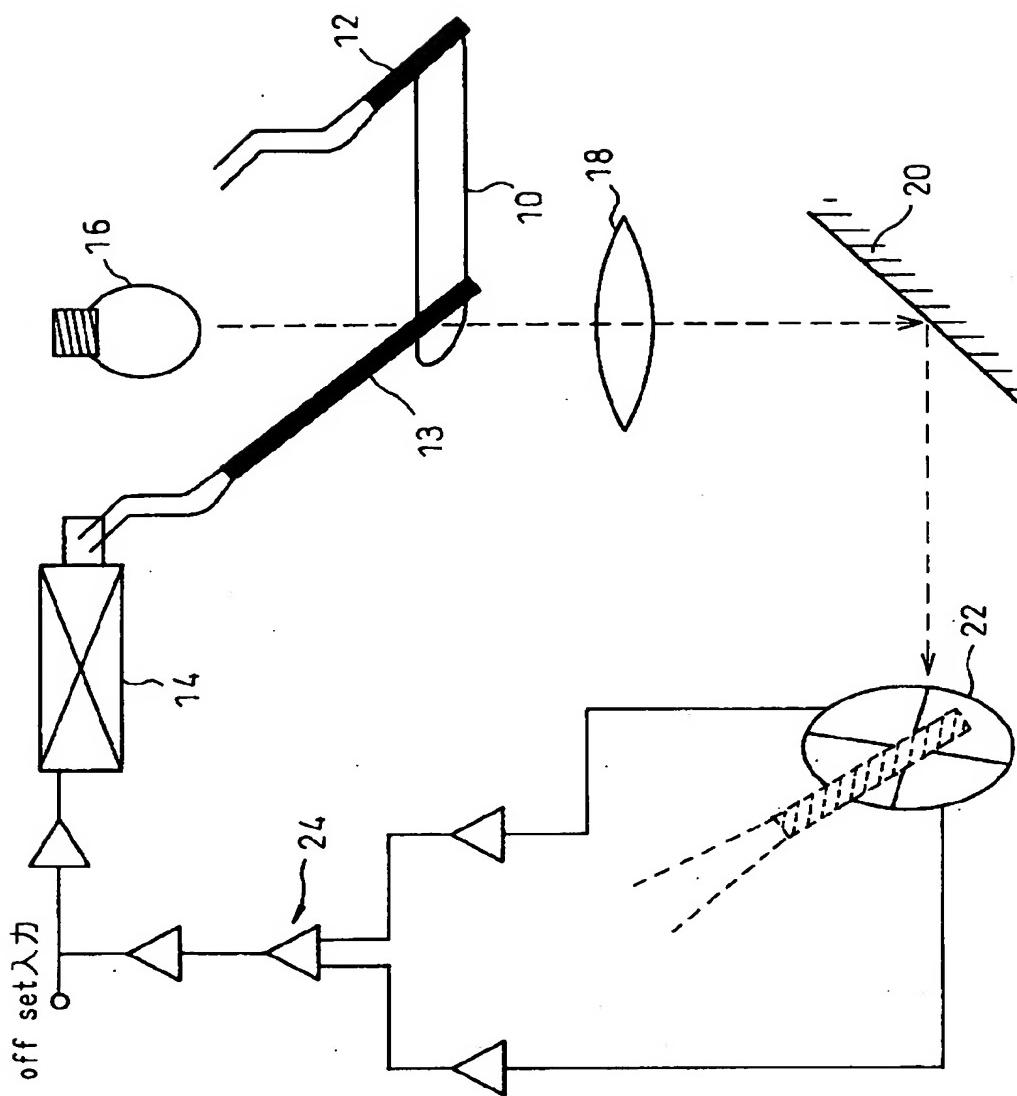
【図1】

本発明のマイクロカーボンロッドを用いた測定の一例としての、心筋細胞の収縮力を測定する装置の図である。

【書類名】 図面

【図1】

図1



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 微少な対象物を表面に化学的に吸着させて保持し力学的な測定を可能にするマイクロカーボンロッドを提供する。

【解決手段】 塩素化塩化ビニル樹脂などの焼成後に難黒鉛化性のガラス状炭素を残す有機物に平均粒度 $1 \mu m$ の黒鉛微粉末を混合し、直径 $50 \mu m$ のダイスで押し出し成形した後、焼成して、ガラス状炭素と結晶性炭素からなるマイクロカーボンロッドとする。

【選択図】 図1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2001-024567
受付番号	50100137808
書類名	特許願
担当官	後藤 正規 6395
作成日	平成13年 8月20日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	301000011
【住所又は居所】	東京都千代田区霞が関1丁目3番1号
【氏名又は名称】	経済産業省産業技術総合研究所長

【特許出願人】

【識別番号】	501044747
【住所又は居所】	茨城県つくば市二の宮3-23-4
【氏名又は名称】	有限会社筑波物質情報研究所

【特許出願人】

【識別番号】	000005957
【住所又は居所】	東京都品川区東大井5丁目23番37号
【氏名又は名称】	三菱鉛筆株式会社

【代理人】

【識別番号】	100077517
【住所又は居所】	東京都港区虎ノ門三丁目5番1号 虎ノ門37森ビル 青和特許法律事務所
【氏名又は名称】	石田 敬

【選任した代理人】

【識別番号】	100092624
【住所又は居所】	東京都港区虎ノ門三丁目5番1号 虎ノ門37森ビル 青和特許法律事務所
【氏名又は名称】	鶴田 準一

【選任した代理人】

【識別番号】	100100871
【住所又は居所】	東京都港区虎ノ門三丁目5番1号 虎ノ門37森ビル 青和特許法律事務所
【氏名又は名称】	土屋 繁

【選任した代理人】

次頁有

認定・付加情報（続き）

【識別番号】 100082898
【住所又は居所】 東京都港区虎ノ門三丁目5番1号 虎ノ門37森
ビル 青和特許法律事務所
【氏名又は名称】 西山 雅也
【選任した代理人】
【識別番号】 100081330
【住所又は居所】 東京都港区虎ノ門三丁目5番1号 虎ノ門37森
ビル 青和特許法律事務所
【氏名又は名称】 橋口 外治

次頁無

【書類名】出願人名義変更届（一般承継）

【あて先】特許庁長官殿

【事件の表示】

【出願番号】特願2001- 24567

【承継人】

【識別番号】301021533

【氏名又は名称】独立行政法人産業技術総合研究所

【代表者】吉川 弘之

【連絡先】部署名 独立行政法人産業技術総合研究所

知的財産部知的財産管理室

担当者 長山 隆久

電話番号 0298-61-3282

【提出物件の目録】

【物件名】権利の承継を証明する書面 1

【援用の表示】平成6年特許願第39472号

【プルーフの要否】要

認定・付加情報

特許出願の番号 特願2001-024567
受付番号 50101413158
書類名 出願人名義変更届（一般承継）
担当官 後藤 正規 6395
作成日 平成13年10月 3日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成13年 9月26日

次頁無

出願人履歴情報

識別番号 [301000011]

1. 変更年月日 2001年 1月 4日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

氏 名 経済産業省産業技術総合研究所長

出願人履歴情報

識別番号 [000005957]

1. 変更年月日 1990年 8月21日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都品川区東大井5丁目23番37号
氏 名 三菱鉛筆株式会社

出願人履歴情報

識別番号 [501044747]

1. 変更年月日 2001年 1月31日

[変更理由] 新規登録

住 所 茨城県つくば市二の宮3-23-4

氏 名 有限会社筑波物質情報研究所

特2001-024567

出願人履歴情報

識別番号 [301021533]

1. 変更年月日 2001年 4月 2日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都千代田区霞が関 1-3-1

氏 名 独立行政法人産業技術総合研究所